

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309445

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/92
D06M 11/38

(21)Application number : 2001-116900

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.2001

(72)Inventor : HASHIMOTO KAZUNORI
KATAGIRI TAKASHI

(54) ANTIBACTERIAL POLYESTER FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antibacterial polyester fiber having good spinnability, good antibacterial activities and excellent color, and hardly causing discoloration (coloring) even if the fiber is subjected to an alkali treatment.

SOLUTION: This polyester fiber containing an inorganic antibacterial agent constituted of a phosphoric acid salt carrying silver, and titanium dioxide is regulated so that the content of the antibacterial agent in the fiber may be 0.5-5.0 wt.%, and the content of the titanium oxide in the antibacterial agent may be 30-80 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-309445

(P2002-309445A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002. 10. 23)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
D 0 1 F 6/92	3 0 1	D 0 1 F 6/92	3 0 1 P 4 L 0 3 1 3 0 1 M 4 L 0 3 5 3 0 1 Q
D 0 6 M 11/38		D 0 6 M 5/02	D
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)			

(21)出願番号 特願2001-116900(P2001-116900)

(22)出願日 平成13年4月16日(2001. 4. 16)

(71)出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72)発明者 橋本 和典

愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エス

テル株式会社岡崎工場内

(72)発明者 片桐 孝

愛知県岡崎市日名北町4番地1 日本エス

テル株式会社岡崎工場内

Fターム(参考) 4L031 AA18 BA11 CA01 DA12

4L035 AA05 BB31 BB33 BB36 EE11

EE20 FF10 HH10 JJ04 JJ05

KK03 KK05

(54)【発明の名称】 抗菌性ポリエステル繊維

(57)【要約】

【課題】 可紡性が良好で、良好な抗菌性を有し、アルカリ処理を行っても変色(着色)の少ない、色調に優れた抗菌性ポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 銀を担持したリン酸塩と二酸化チタンとで構成される無機系抗菌剤を含有するポリエステル繊維であって、繊維中の抗菌剤の含有量が0.5~5.0質量%、抗菌剤中の二酸化チタンの含有量が30~80質量%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀を担持したリン酸塩と二酸化チタンとで構成される無機系抗菌剤を含有するポリエステル繊維であって、繊維中の抗菌剤の含有量が0.5～5.0質量%、抗菌剤中の二酸化チタンの含有量が30～80質量%であることを特徴とする抗菌性ポリエステル繊維。

【請求項2】 アルカリ処理前後の色差(ΔE)が5.0以下である請求項1記載の抗菌性ポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銀系の抗菌剤を含有しているにもかかわらず、アルカリ処理を行っても変色が少なく、衣料分野に好適な抗菌性ポリエステル繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、優れた機械特性及び化学特性を有するため、広範囲に使用されている。近年消費者の価値観の多様性、衛生に対する意識の高まりにより種々の抗菌性繊維が実用化されている。

【0003】ポリエステル繊維に抗菌防臭性を付与する方法はこれまで多く提案されている。布帛に後加工で抗菌剤を固定化する方法としては、シリコン系第4級アンモニウム塩を用いる方法や脂肪族系第4級アンモニウム塩を用いる方法がある。

【0004】しかしながら、これらは繊維表面に抗菌剤を固着させているので、洗濯や摩擦、摩耗により脱落し、抗菌性能が低下するという欠点を有する。また、特開昭56-148965号公報に記載されるような、イオン交換基を表面に含む繊維に銀イオンを結合させる方法や、同様の繊維に遷移金属イオンを結合させる方法が提案されている。しかしながら、これらはイオン交換基を繊維表面に導入させることが必要であり、アクリル繊維には有効であってもポリエステル繊維のような官能基の少ないポリマーには不適である。

【0005】上記の問題点を解決するために、ポリエステルに抗菌性を有する粉体を含有させて、抗菌性ポリエステル繊維を得る方法もこれまでに数多く提案されており、特開昭59-133235号公報、特公昭63-54103号公報及び特開昭63-175117号公報には、抗菌性ゼオライト(銀ゼオライト)を溶融紡糸前にポリエステルに混合し、溶融紡糸して得られた抗菌性繊維が開示されている。

【0006】抗菌性ゼオライトを含有する合成繊維は抗菌性が良好でその耐久性も優れているが、このような繊維は、ポリエステルの風合い改良の手段であるアルカリ減量加工を行うと、抗菌成分である銀の酸化が生じて変色(着色)するため、白度が要求されるような用途への使用が制限されるという欠点があった。

【0007】繊維中の銀量を減少させることで、アルカリ減量加工時の変色を抑制することは可能だが、十分な

抗菌性を有するものとならないため、アルカリ減量加工を施す用途では、取り扱い難いという欠点がある。

【0008】また、特開平4-50367号公報には、銀を他の金属と併用した抗菌剤を含有した抗菌ポリエステル繊維を過炭酸ナトリウムで処理し、繊維の白度を向上させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、特別な後処理工程が必要になるため、製造コストがアップし、生産性が低下するという欠点がある。また、ここではアルカリに対する変色についての効果は触れられておらず、アルカリ減量加工後の変色を改善するものではない。

【0009】そこで本発明者らは、特開平11-158730号公報において、抗菌剤として銀化合物を芯部に含有することによって、アルカリ減量加工後の変色が改善された芯鞘型複合抗菌ポリエステル繊維を提案している。しかしながら、この繊維は複合タイプの紡糸機を使用して製造するため製造工程が複雑になり、また効果を十分に発揮させるためには、繊維の芯鞘比率及びアルカリ減量比率が限定され、制御が困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述のような問題点を解決し、可紡性が良好で低コストで得ることができ、アルカリ処理を行っても変色(着色)が少なく、色調に優れた抗菌性ポリエステル繊維を提供することを技術的な課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、銀を担持したリン酸塩と二酸化チタンとで構成される無機系抗菌剤を含有するポリエステル繊維であって、繊維中の抗菌剤の含有量が0.5～5.0質量%、抗菌剤中の二酸化チタンの含有量が30～80質量%であることを特徴とする抗菌性ポリエステル繊維を要旨とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の抗菌性ポリエステル繊維は、銀系抗菌剤を繊維中に含有するものであって、これらの抗菌剤が繊維全体に均一に含有されるようなものであっても、繊維断面の一部、例えば芯鞘型やサイドバイサイド型等の複合糸の一部分に含まれるものであってもよい。中でも抗菌剤成分の一部分が繊維表面に露出するような構造とすることが好ましい。また、繊維の形状は、丸断面、異形断面、中空断面等のいずれであってもよい。

【0013】本発明の繊維を構成するポリエステルは、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート等があるが、具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)やポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)が好ましく用いられる

【0014】ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンナフタレートは、ポリエステル特有の性能を損なわない範囲であれば、共重合成分を含有していてもよく、共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-シクロヘキシジメタノール、ビスフェノールAのアルキレンオキシシド付加物等のグリコール成分、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸成分等が挙げられる。

【0015】本発明の最も重要な特徴は、銀を担持したリン酸塩と二酸化チタンを配合した抗菌剤を繊維中に含有させることである。これにより、布帛化した繊維をアルカリ処理したときに抗菌剤中の銀がアルカリにより変色し、布帛全体の変色を引き起こすことを低減させることができる。すなわち、二酸化チタンが銀の変色を隠蔽することにより、銀の抗菌力を損なうことなく繊維の変色を抑えることが可能となるものである。

【0016】本発明の抗菌剤を構成するリン酸塩とは、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、又はこれらを併用したものが好ましく、また、担持する銀の量はリン酸塩に対して2~20質量%の範囲にあることが好ましい。銀の量がこの範囲より少ないと十分な抗菌性が得られにくく、また、この範囲より多いと繊維をアルカリ処理した後の色調が悪くなり、本発明の目的とする効果が得られにくい。

【0017】抗菌剤中の二酸化チタンの量は、抗菌剤全体に対して30~80質量%の範囲にあることが必要である。本発明で用いる抗菌剤は、ミクロなレベルで銀を担持したリン酸塩ユニットのまわりに二酸化チタンが配合されたものであり、これにより上記したように銀の抗菌力を損なうことなく繊維の変色を抑えることができるものである。二酸化チタンの量がこの範囲より少ないと、繊維の変色を抑える効果が乏しく白度の高い布帛を得ることができず、また、二酸化チタンの量がこの範囲より多いと、銀の溶出を阻害し十分な抗菌性能を発揮できなくなり、好ましくない。

【0018】さらに、繊維中に含有する抗菌剤の量は、繊維質量に対して0.5~5.0質量%であることが必要である。抗菌剤の量がこの範囲より少ないと十分な抗菌性能が得られず、また、抗菌剤の量がこの範囲より多いと、繊維の強度が低下し、製織、製相等の加工時に糸切れを引き起こす等、操業的なトラブルが発生しやすくなる。

【0019】そして、本発明の抗菌性繊維は、上記のような抗菌剤を含有することによって、アルカリ処理前後の変色を防止することができるものであり、具体的にはアルカリ処理前後の色差(ΔE)が5.0以下であることが好ましく、さらには2.0以下であることが好ましい。

【0020】なお、ここでいうアルカリ処理とは、本発明の抗菌性ポリエステル繊維を筒編みしたものを用い、70℃で30分乾燥させ、70℃に調整した10%水酸化ナトリウム溶液中で100分間の処理を施すことをいう。PETの場合、このときの減量率は通常10~30%となる。

【0021】そして、アルカリ処理前後の色差(ΔE)は、筒編みの布帛のアルカリ処理前およびアルカリ処理後の色調(L,a,b値)をミノルタ(株)製色彩色差計CR-100で測定し、下式で算出するものである。

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

ΔL^{*}: アルカリ処理前後のL値の差

Δa^{*}: アルカリ処理前後のa値の差

Δb^{*}: アルカリ処理前後のb値の差

【0022】色差(ΔE)が5.0を超えると、通常のポリエステルや他の素材と混織し、織編した後、アルカリ減量加工と染色加工を行うと、抗菌性繊維の部分だけが発色性が悪くなり、くすんで見えるようになる。また、アルカリ減量加工中の変色(着色)がひどい場合には、減量加工中に抗菌性繊維から遊離した成分により他の素材も変色(着色)してしまう場合があり、その後の染色加工で染色斑や発色不良が起こり好ましくない。

【0023】さらに、本発明の抗菌性ポリエステル繊維には、抗菌性の発現を阻害しないものであれば、例えば、紫外線吸収剤、制電剤、顔料、酸化チタン、二酸化珪素等を繊維製造中に添加したり、防ダニ剤、消臭剤等を繊維に付与させてもよい。

【0024】そして、本発明の抗菌性ポリエステル繊維は、常法により、溶融紡糸装置を用いて製造することができ、含有させる抗菌剤は、ポリマーを重合するときに添加してもよいし、製糸工程中のポリマー溶融時に添加し、均一に混練、分散させてもよい。さらには、抗菌剤を高濃度で含有するマスターポリマーとベースポリマーとを混練して使用し、繊維中に含有させてもよいし、抗菌剤を低濃度で含有するマスターポリマーをそのまま使用し、繊維中に含有させてもよい。

【0025】

【作用】本発明の抗菌性ポリエステル繊維を用いると、アルカリ処理後の変色(着色)がなく色調が良好であり、かつ良好な抗菌性を有するポリエステル繊維を提供することが可能となる。本発明で用いる抗菌剤の変色防止のメカニズムについては、明確ではないが、二酸化チタンが銀の変色を隠蔽するものと推定される。また、二酸化チタンは銀の溶出には影響しない配合比とするため、抗菌性を損なうこともない。

【0026】

【実施例】次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例における特性値の測定、評価は次の通りである。

(a) 抗菌性の評価(静菌活性値)

繊維製品衛生加工協議会（JAFET）の統一試験法に準じて行った。滅菌後クリーンベンチ内で乾燥した検体（約18mmの正方形の試験片0.4g）に、予め高圧蒸気滅菌し氷冷した1/20濃度のニュートリエントブロスで生菌数を $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 個/mlに調整した試験菌懸濁液0.2mlを検体全体に均一に浸みるように接種し、滅菌したキャップを締め付ける。これを $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で18時間培養する。培養後の生菌数を測定する。試験菌としては、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus* ATCC 6538P）を用い、下記の方法で抗菌性の指標である静菌活性値を算出した。

静菌活性値： $\text{LogB} - \text{LogC}$

ただし、試験成立条件（ $\text{LogB} - \text{LogA}$ ） > 1.5 を満たすものとする。

A：標準布の接種直後に回収した菌数の平均値

B：標準布の18時間培養後回収した菌数の平均値

C：加工布の18時間培養後回収した菌数の平均値

標準布には、抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアルに規定のものを使用した。

(b) アルカリ減量率

アルカリ処理前の試料を 70°C で30分乾燥した質量を〔B〕とし、アルカリ処理後の試料を蒸留水で洗浄し、 70°C で30分乾燥した後の質量を〔A〕とし、下記の方法によりアルカリ減量率を算出した。

アルカリ減量率(%) = $\{(B - A) / B\} \times 100$

(c) アルカリ処理前後の色差（ ΔE ）

前記の方法で測定した。

【0027】実施例1

通常用いられる熔融紡糸機台を用い、極限粘度（フェノールと四塩化エタンとの等質量混合液を溶媒とし、温度 20°C で測定した値から求めた。）が0.69のPETチップを使用して熔融紡糸を行った。その際、ポリマー熔融時に銀を10質量%担持したリン酸ジルコニウムと二酸化チタンを質量比30/70で配合した抗菌剤をポリマー全体に対して1.0質量%添加した。熔融紡出した糸条を表面速度が3500m/分のローラで引き取った後、引き続いて延伸ローラに供給し、捲取速度5000m/分の捲取機で捲取り、84デシテックス/36フィラメントの繊維を得た。このとき、強伸度特性の良好な繊維を操業性よく得ることができた。次に、この繊維を1gの筒縮み地にし、 70°C で30分乾燥させ、 70°C に調整した10%水酸化ナトリウム溶液中で100分間のアルカリ処理を施した。その後、アルカリを蒸留水で洗浄し、 70°C で30

分乾燥させた。このときのアルカリ減量率は19.1%であった。

【0028】実施例2～6、比較例1～5

抗菌剤の含有量及び抗菌剤中の二酸化チタンの含有量を表1の値となるように変更した以外は、実施例1と同様に行った。

【0029】実施例1～6、比較例1～5で得られた繊維の抗菌性、色差（ ΔE ）の評価結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	繊維中抗菌剤 含有量 質量%	抗菌剤中二酸化チタン 含有量 質量%	抗菌性 静菌活性値	色差 (ΔE)
実施例1	1.0	70	4.1	0.7
実施例2	0.6	70	3.4	0.6
実施例3	2.0	70	4.8	0.9
実施例4	4.6	70	5.5	1.9
実施例5	1.0	35	4.6	1.2
実施例6	1.0	60	4.3	1.0
比較例1	0.3	50	1.8	0.4
比較例2	8.0	50	5.8	5.5
比較例3	1.0	20	4.9	6.7
比較例4	2.0	80	1.7	0.6
比較例5	1.0	0	5.1	6.4

【0031】表1から明らかなように、実施例1～6の繊維は、いずれも抗菌性、アルカリ処理前後の色差共に良好であった。また、操業性よく繊維を得ることができた。一方、比較例1の繊維は、繊維中の抗菌剤の含有量が少なかったため抗菌性が不十分であり、比較例2の繊維は、繊維中の抗菌剤の含有量が多すぎたため紡糸時に糸切れが多く、アルカリ処理後の色調変化が大きかった。比較例3の繊維は、抗菌剤中の二酸化チタンの比率が少なすぎたためアルカリ処理後の色調変化が大きく、比較例4の繊維は、抗菌剤中の二酸化チタンの比率が多すぎたため抗菌性が不十分となった。比較例5の繊維は抗菌剤中に二酸化チタンを含有していなかったためアルカリ処理後の色調変化が極めて大きかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の抗菌性ポリエステル繊維は、良好な抗菌性を有し、かつアルカリ処理を行っても変色（着色）が少なく、色調に優れた抗菌性ポリエステル繊維である。また、操業性よく低コストで得ることができる。このため、医療用白衣、料理店等の割烹着等、白度と抗菌防臭性が要求される衣料に好適に用いることができる。また、婦人用ブラウス、学童用ワイシャツ等にも好適に使用することができる。